

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 08330728 A

(43) Date of publication of application: 13 . 12 . 96

(51) Int. Cl.
H05K 3/38
C23C 14/20
H05K 1/03
H05K 1/03
H05K 1/09

(21) Application number: 07152577

(22) Date of filing: 26 . 05 . 95

(71) Applicant: TOYO METARAJINGU KK

(72) Inventor: YAMASHITA MASAYUKI
NISHIKAWA TADAHIRO
TOYAMA SHUNROKU

(54) FLEXIBLE PRINTED-WIRING BOARD

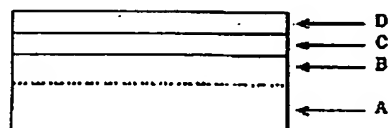
(57) Abstract:

PURPOSE: To increase the adhesion of a copper film to a polyimide film after a heat load and after an electroless plating by a method wherein a first deposited metal layer selected from among metal layers consisting of materials of thicknesses in a specified range is provided on the polyimide film containing a specified amount of tin, then, a second deposited layer consisting of the copper film is provided on the first deposited metal layer.

CONSTITUTION: A first deposited metal layer B selected from among metal layers consisting of materials of thicknesses in a range of 10 to 300 μ m; including the thickness of a mixed layer consisting of all deposited metals mixed in a polyimide film, a second deposited layer C consisting of a copper film and a copper-plated layer D are laminated in order on one surface of the polyimide film A, which is performed a surface treatment and contains the amount of tin of 0.02 to 1 wt. %. As the characteristics of the metal layer constituting the layer B, one to strengthen the adherence of the polyimide film to the layer C, there is no diffusion of the metal layer due to heat and the metal layer is firm, the metal layer is good in chemical resistance and heat resistance and the like are important. Therefore, it is

desirable that one kind of an element or more than one kind of elements selected from a group consisting of nickel, chrome, cobalt, palladium and the like is/are used for the metal layer.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-330728

(43) 公開日 平成8年(1996)12月13日

(51) IntCl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	特許表示箇所
H 0 5 K 3/38		7511-4E	H 0 5 K 3/38	
C 2 3 C 14/20			C 2 3 C 14/20	
H 0 5 K 1/03	6 1 0	7511-4E	H 0 5 K 1/03	
	6 7 0	7511-4E		6 7 0 A
1/09		7511-4E	1/09	A
審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全 10 頁)				

(21) 出願番号 特願平7-152577

(22) 出願日 平成7年(1995)5月26日

(71) 出願人 000222462
東洋メタライジング株式会社
東京都中央区日本橋本石町3丁目3番16号

(72) 発明者 山下 正行
静岡県三島市長伏33番地-1 東洋メタライジング株式会社三島工場内

(72) 発明者 西川 忠寛
静岡県三島市長伏33番地-1 東洋メタライジング株式会社三島工場内

(72) 発明者 遠山 俊六
静岡県三島市長伏33番地-1 東洋メタライジング株式会社三島工場内

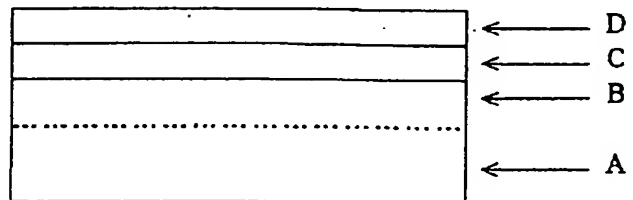
(74) 代理人 弁理士 香川 幹雄

(54) 【発明の名称】 フレキシブルプリント配線用基板

(57) 【要約】

【構成】フィルム中に錫をフィルムの0.02~1重量%含有するポリイミドフィルムの片面または両面に、フィルムの表面より内にむけた厚み方向に、蒸着金属の一部または全部がフィルムに混在し、該混在層を含めた10~300オングストロームの範囲の厚みからなる第一蒸着金属層を設け、次いで該蒸着層上に銅からなる第二蒸着層を設けたことを特徴とするフレキシブルプリント配線用基板。

【効果】本発明になるフレキシブルプリント配線用基板は、耐熱負荷、無電解めっき後の耐熱負荷に優れている。よって信頼性の高いフレキシブルプリント配線板が得られる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 フィルム中に錫をフィルムの 0.02～1 重量%含有するポリイミドフィルムの片面または両面に、フィルムの表面より内にむけた厚み方向に、蒸着金属の一部または全部がフィルムに混在し、該混在層を含めた 10～300 オングストロームの範囲の厚みからなる第一蒸着金属層を設け、次いで該蒸着層上に銅からなる第二蒸着層を設けたことを特徴とするフレキシブルプリント配線用基板。

【請求項 2】 第二蒸着層の上にさらに銅メッキ層を設けたことを特徴とする請求項 1 記載のフレキシブルプリント配線用基板。

【請求項 3】 第一蒸着金属層を構成する金属がクロム、クロム合金及びクロム化合物の群から選択した 1 種以上であることを特徴とする請求項 1 及び 2 記載のフレキシブルプリント配線用基板。

【請求項 4】 第一蒸着金属層を構成する金属がクロムが 20%未満のニクロムであることを特徴とする請求項 1 及び 2 記載のフレキシブルプリント配線用基板。

【請求項 5】 第一蒸着金属層を構成する金属がニッケルであることを特徴とする請求項 1 及び 2 記載のフレキシブルプリント配線用基板。

【請求項 6】 ポリイミドフィルムがスルホール穴あけ加工をしたものである請求項 1～請求項 5 記載のフレキシブルプリント配線用基板。

【請求項 7】 ポリイミドフィルムが、15～35 度の範囲の水の接触角度を有するポリイミドフィルムである請求項 1～請求項 6 記載のフレキシブルプリント配線用基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電子機器、部品の小型化、軽量化をになう接着剤レス 2 層フレキシブルプリント配線用基板に関する。さらに詳しくは、半導体パッケージングにおける TAB、COF、PGA 等で利用される前記フレキシブルプリント配線用基板に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、ポリイミドフィルムに銅箔、アルミニウム箔を接着剤で貼り合わせた、いわゆる 3 層タイプフレキシブルプリント配線用基板がある。このものは使用する接着剤に起因すると考えられる次のような問題点がある。まずフィルムより熱的劣性能による寸法精度低下、不純物イオン汚染による電気特性が低下する欠点があり、高密度配線には限界がある。また接着層の厚み分や、両面用のスルホール穴あけ等の加工性が低下する欠点もある。よって、小型、軽量化対応に極めて不都合な点が多いといえる。

【0003】 一方、ポリイミドフィルム上に接着剤を用いず、真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング、銅めっき等の方法で金属層を形成させた、いわゆる

接着剤レスの 2 層フレキシブルプリント配線用基板が提案されている。

【0004】 たとえば、①特開平 4-329690 号公報では、絶縁性フィルムにクロム系セラミック蒸着層、銅または銅合金蒸着層及び銅めっき層を順次設けたフレキシブルな電気回路用キャリアが提案されている。このような構成のキャリアからなる配線板により、高温高湿下（85℃、湿度 80%）に 250 時間放置後の絶縁性フィルムと配線された銅層の密着強度を改善せんとするものである。しかしながら、より高温条件の、たとえば、150℃程度の熱負荷試験を 10 日間程度付与すると該フィルムと銅層間の密着は信頼性が今一步であった。また、該熱負荷試験をへても密着が保持されるような高信頼性の配線基板に配線形成した後、無電解銅めっきを施し、前記熱負荷試験にかけたものは密着性は大きく低下してしまうものであった。この場合の剥離部分を SEM-XMA にて分析すると銅蒸着層の一部がフィルム側に残存していることが判明した。即ち銅層の凝集破壊が発生してしまうために密着性が大きく低下しているものであった。

【0005】 ②特開平 6-29634 号公報では、ポリイミドフィルム主面上に下地金属薄膜、銅薄膜が形成され、もう一方の主面上に酸素透過率が少ない薄膜により構成される。そして、その片面あるいは両面上に回路用銅層を付与されたフレキシブルプリント回路基板用材料が提案されている。このような構成の材料からなる回路基板により、150℃のオープンに 10 日間放置した後のポリイミドフィルムと配線された銅層の密着強度を改善せんとするものである。しかしながら、前記熱負荷試験で密着の耐久性が保持されたとしても、配線形成後に無電解銅めっきを施した基板を熱負荷試験にかけると、これまた密着性が大きく低下してしまうものである。

【0006】 ③特開平 4-290742 号公報では、重合体フィルムにプラズマによる金属酸化物をランダム配置させ、次いで金属蒸着層、及び金属めっき層を具備する金属-フィルム積層板の製造方法が提案されている。このような方法の積層板を用いることにより化学処理（金属めっき、エッチング）、機械的応力（切断、穴あけ、組立、半田付け）、そして通常の操作常態下での環境ストレスのようなものによって引き起こされる金属層とフィルムの積層剥離を改善せんとするものである。しかしながら、150℃程度の熱負荷試験の密着の耐久性はバラツキが大きく、信頼性が劣るものであった。さらに、配線形成後に無電解銅めっきを施した基板を熱負荷試験にかけると密着性が大きくバラツキ、信頼性が著しく劣るものであった。

【0007】 ④特公平 4-65558 号公報では、電気絶縁性支持体フィルム上に 25～150 オングストロームの厚みのクロム/酸化クロムスパッタリング層、1 ミクロン未満の厚みの銅スパッタリング層を付与し、前記

銅層にフォトレジスト組成物を塗布する回路材料の製造方法が提案されている。このような製造方法により得た材料を用いて回路パターンを形成し、次いで該回路パターン上に銅めっきを積層することにより配線形成の精度と配線形成後の回路用銅膜とポリイミドフィルム間の接着力を改善せんとするものである。しかしながら、 $150^{\circ}\text{C} \times 10$ 日間程度の熱負荷試験の密着の耐久性が保持されたとしても、これもまた、配線形成後に無電解銅めっきを施した基板を熱負荷試験にかけると密着性が大きく低下してしまうものである。以上のように、かかる従来技術においても、所望の配線回路を形成した後の銅膜とポリイミドフィルム間の密着は熱負荷後の耐久性の面でいまだに信頼性が不十分であるのが実情である。この多くの原因は熱加速による銅層の酸化劣化に起因するものと考えられる。また配線形成後に配線回路上に付与されるハンダ濡れ用、防食用、ボンディング用などのニッケル、金、錫、はんだ等などの電解に起因するものと考ええる。とくに、無電解銅めっきを実施した場合の熱負荷後の密着の耐久性が著しく劣る欠点がある。この原因は前記銅めっき薬品による何らかの作用でポリイミドフィルムと蒸着層の界面付近が劣化し、ひいては前記銅層の酸化劣化をより加速することに起因するものと考えられる。本発明者らは、前記の密着低下メカニズムを踏まえて、ポリイミドフィルムと蒸着層及びそれらの界面と該蒸着層上の銅層が電解、特に無電解銅めっき薬品の作用や熱負荷に耐えうるような強い層とする検討を鋭意行った。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、密着性の熱負荷後の耐久性向上はもとより、前記電解、特に無電解銅めっき後における銅膜とポリイミドフィルム間の密着性が 150°C 程度の高温下で10日間程度の長時間にわたり、曝しても剥離のない、耐久性のある2層フレキシブルプリント配線用基板を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】前記した本発明の目的はフィルム中に錫をフィルムの0.02～1重量%含有ポリイミドフィルムの片面または両面に、フィルムの表面より内にむけた厚み方向に、蒸着金属の一部または全部がフィルムに混在し、該混在層を含めた10～300オングストロームの範囲の厚みの前記特定材料より選択した蒸着層からなる第一蒸着層を設け、次いで該蒸着層上に銅からなる第二蒸着層、好ましくは、次いで銅めっき層を設けたことを特徴とするフレキシブルプリント配線用基板によって、達成することができる。

【0010】さらに本発明の効果を向上させるには、後述する評価方法で測定した水の接触角度が $15 \sim 35$ 度の範囲である表面処理されたポリイミドフィルムを用いることがより好適である。

【0011】前記ポリイミドフィルムのベースフィルムの具体例は、『カプトン』（東レ・デュポン社製、米国

デュポン社製）『ユービレックス』（宇部興産社製）、『アピカル』（鐘淵化学社製）等であり、これらを用いることができる。『カプトン』はH、V、K、E等のタイプがあるが、特に高ヤング率で機械的特性と耐アルカリで耐薬品性の強いようなEタイプが電解、無電解銅めっきの密着の信頼性がより高めで有効である。

【0012】フィルム中に含有する錫は0.02～1重量%の範囲がである。0.2～0.7重量%の範囲が好適である。この範囲のものを用いて後述する蒸着、あるいはめっき及び表面処理をすることで密着の熱負荷後の耐久性はもとより、前記電解、特に無電解銅めっき後における銅膜とポリイミドフィルム間の密着が高温下で長時間にわたり、曝しても剥離のない、耐久性が安定して保持されることを見出した。0.02重量%未満では密着の信頼性が不足するので好ましくない。また、1重量%を越えると加工性が低下するので好ましくない。

【0013】ポリイミドフィルムの厚さは、 $6 \sim 80 \mu\text{m}$ の範囲のものが好ましく、 $12 \sim 60 \mu\text{m}$ の範囲のものがより好ましい。 $6 \mu\text{m}$ 未満であるとしわや折れ易くなり配線に損傷を与えたりするので配線支持体として好ましくない。また $80 \mu\text{m}$ を越えると軽量、小型化の観点から好ましくない。

【0014】本発明の目的をより十分に達成するためには、表面処理を施したポリイミドフィルムを使用したり、あるいは蒸着操作の前にポリイミドフィルムに表面処理を施すことが好ましい。また、表面処理をした場合は密着性が向上するので、第一蒸着金属層をより薄膜化できる利点もあり好ましい。

【0015】このようなポリイミドフィルムの表面処理は、洗浄性はもちろん、ポリイミドフィルムと蒸着する金属との密着性を高めるために施すものであるが、そのレベルは後述する評価方法で測定した水の接触角度が $15 \sim 35$ 度の範囲のものが好適である。（なお、表面処理をしない場合の水の接触角度は $60 \sim 70$ 度程度である。）さらに $20 \sim 30$ 度の範囲のものがより好適である。

【0016】前記のような表面処理品をSEMにて表面凹凸状況を計測するとポリイミドフィルムの表層及び数十オングストロームの深さ、さらに数百オングストロームの深さまで十分に処理されていると推定される。また、該フィルムは清浄化され、同時に官能基量が大幅に増加することを併せると蒸着する金属との密着点の増加とその密着結合力が高められると考えられる。なお、ESCAにて、たとえばO/C比の変化量から勘案するとカルボキシル基がフィルム表面付近に多く存在することを確認できた。 35 度を越える場合は第一蒸着層を薄くしたい場合に密着の信頼性が不足するので好ましくない。 15 度未満の場合には密着がばらついたり、または、不足したりするので好ましくない。この理由は定かではないが表面処理が効きすぎてフィルムの劣化が進行

したためとも考えられる。

【0017】前記フィルムの表面処理の具体的な手段には、ブラスト、ヘアライン、エンボス加工等の機械的処理、コロナ放電、プラズマ、イオンガン処理等の物理化学的処理、溶剤、酸アルカリ、薬液処理等がある。その中で後工程との連続性、生産性、防汚性、密着性、フィルムの変性など総合的に勘案すると真空操作であるグロー放電プラズマ処理が好ましい。さらにコロナ放電等の他の処理を施した後にグロー放電プラズマ処理を併用することもより好ましい。

【0018】グロー放電プラズマ処理と次の蒸着処理をフィルム走行中に、順次連続して実施しても、非連続で実施してもかまわない。たとえば、一旦グロー放電プラズマを施したポリイミドフィルムを逆方向に搬送して次の蒸着処理をしたり、あるいはグロー放電プラズマを施した後に一度真空系を解放したのち次の蒸着処理をしてもかまわない。なおグロー放電プラズマ処理後から次の蒸着の排気までの間隔を密着の保持する意味で15時間以内が好ましく、さらに5時間以内がより好ましい。

【0019】プラズマ電源としては直流、交流、高周波、マイクロ波などが好ましいが、加工性、密着性などの面で高周波がより好ましい。

【0020】プラズマ電極としては鉄、チタン、クロム、アルミなどが用いられるが放電の安定性、ひいては密着の安定性でアルミが好ましい。

【0021】プラズマ電極とフィルム間の位置は2.0ミリメートル以上の間隔が好ましく、さらに3.0～6.0ミリメートルの間隔がより好ましい。2.0ミリメートル未満であるとフィルムの走行が不安定となり好ましくない。6.0ミリメートルを越えると処理効果が弱くなり、密着が不十分となる。

【0022】プラズマ電圧は1～7キロボルトの範囲が好ましく、さらに3～5キロボルトの範囲がより好ましい。1キロボルト未満であると密着が不十分となり好ましくない。7キロボルトを越えると発熱のため電極の損傷が起きることやフィルムの走行が不安定となり好ましくない。

【0023】プラズマ電極周辺はプラズマ電極の発熱により蓄熱し、ひいては高温状態になる。よって、周辺を冷却することが加工性ひいては密着の安定性の面で好ましい。

【0024】なお本発明のプラズマ処理は前記したように洗浄効果と密着性向上を目的としたものである。それらの均一性や安定性を考慮すると電極の消耗を伴ったプラズマ電極金属のスパッタは発生させないことが肝要である。本発明のプラズマ処理品においては、たとえば単原子層も検出可能なXPSでも電極金属が検出されないレベルの処理である。

【0025】ポリイミドフィルムの所定部位に常法でスルホール穴あけ加工を行ったものに表面処理した場合、

スルホール部位の密着性がさらに向上するため好ましい。ポリイミドフィルムはプラズマ工程にて発生が予想される水分、ガス分を予め脱気することがプラズマの安定につながり、密着の安定のために好ましい。

【0026】また、表面処理後のフィルムに第一蒸着金属層Bを形成する際に発生が予想される水分、ガス分を予め脱気することも蒸着の安定につながり、密着性の安定のために好ましい。そのため、加熱条件、真空条件、排気条件を適宜選択することが好ましい。

【0027】図1、図2、図3、及び図4は本発明になるフレキシブルプリント配線用基板の実例の断面図を示す。

【0028】図1は表面処理が付与された、フィルム中に錫量がフィルムの0.02～1重量%含有したポリイミドフィルムAの片面に、蒸着金属の全部がポリイミドフィルムに混在し、該混在層を含めた10～300オングストロームの範囲の厚みの前記の特定材料より選択した第一蒸着金属層B、銅かなる第二蒸着層C及び銅メッキ層Dを順次積層したフレキシブルプリント配線用基板である。

【0029】図2は図1の態様で、第一蒸着金属層Bにおいて、蒸着金属の一部がポリイミドフィルムに混在しているフレキシブルプリント配線用基板である。

【0030】図3及図4は銅メッキ層Dを有しないフレキシブルプリント配線用基板である。図3が蒸着金属の全部がポリイミドフィルムに混在している態様であり、図4は蒸着金属の一部がポリイミドフィルムに混在している態様である。

【0031】本発明において、図に示す前記ポリイミドフィルム1の片面に蒸着する第一蒸着金属層Bを構成する金属としては、ポリイミドと他に順次積層される第二蒸着層Cとの密着性を強固にするもの、熱による拡散がなく、強固であること、薬品性や耐熱性が良いこと等が重要な特性である。このため、ニッケル、クロム、コバルト、パラジウム、モリブデン、タングステン、チタン、ジルコニウムの群から選択した1種以上を用いることが好適である。

【0032】本発明のフレキシブルプリント配線用基板に配線回路を形成するにはアディティブ、サブトラクティブ等の方法に関わらず薬液によるエッチング工程が必要であるが、前記の特性と配線回路形成後の導体間の線間絶縁抵抗とを両立するためには第一蒸着金属層Bと第二蒸着層Cあるいは銅メッキ層Dでは異なる薬液でエッチングをすることが好ましい。

【0033】第二蒸着層C及あるいは銅メッキ層Dのエッチング液としては、たとえば塩化第2鉄または塩化第2銅溶液等がある。該エッチング液のみで前記の特性と配線回路形成後の導体間の線間絶縁抵抗とを両立しうる第一蒸着金属層Bとしては、クロム、クロム合金、及びクロム化合物からなる群から選択した1種以上を、とく

に、クロムが20%未満のニクロムやニッケルを用いることが好適であることを見出した。

【0034】クロム合金としては、アルミニウム、スズ、マンガン、鉄、ニッケル、コバルト、タングステン、モリブデン、バナジウム、ジルコニウム、ケイ素を含有する合金が、クロム化合物としては酸化クロム、窒化クロムが、それぞれ好ましい。

【0035】第一蒸着金属層Bの蒸着膜厚は、10～300オングストロームの範囲であり、20～50オングストロームの範囲がより好適である。これらの範囲において密着の熱負荷後の耐久性及び前記電解、特に無電解めっき後の熱負荷後の耐久性を保持するのである。前記蒸着膜厚が10オングストローム未満では、ポリイミドフィルムとの密着性が不足し、耐薬品性、耐熱性も不十分となるため好ましくない。一方、蒸着膜厚が300オングストロームを越えると、蒸着ポリイミドフィルム自体にカールが発生しやすいので加工安定性の面で、またエッチングの効率の面でも好ましくない。

【0036】第一蒸着金属層Bはポリイミドフィルムの片面または両面に、フィルムの表面より内にむけた厚み方向に、蒸着金属がフィルムに混在するように形成されることが密着の熱負荷後の耐久性及び前記電解、特に無電解めっき後の熱負荷後の耐久性を保持するのに必要である。ポリイミドフィルムの表面から少なくとも10オングストローム以上、より好ましくは、20オングストローム以上の深部より蒸着金属がフィルムに混在するように形成されることが必要である。

【0037】この理由は蒸着金属がポリイミドフィルム中より形成されることによる投錨効果によるもの、またポリイミドフィルム中の錫との強固な密着効果によるもの、さらに、このように深く形成される蒸着粒子は高エネルギーであるから、形成する蒸着層は当然強固なものとなる、等々が考えられる。

【0038】なお、ポリイミドフィルムの表面上に単に蒸着金属を形成される場合は密着の熱負荷後の耐久性及び前記電解、無電解めっき後の熱負荷後の耐久性を保持しえない。第一蒸着金属層Bの膜厚変動幅は平均膜厚みに対して±50%が好ましく、さらに±30%の範囲がより好ましい。このような範囲にコントロールすることで、密着の熱負荷後の信頼性が保持されることが判明した。なおこの場合の膜厚みは透過型電子顕微鏡にて断面を観察して測定をした。±50%の範囲を外れると密着や線間絶縁抵抗が不十分となったり、不安定となる恐れがある。

【0039】第一蒸着金属層Bは、ポリイミドフィルムの片面または両面に好適にはスパッタリング法、イオンプレーティング法、イオンアシスト法で蒸着させて形成する。この場合、加工の安定性、プロセスの簡素化、カールの発生の少ないこと蒸着膜の均一性が得られる点でスパッタリング法がより好ましい。

【0040】該蒸着層金属Bの蒸着条件として、蒸着膜を形成する時の真空度は、予め 5×10^{-5} トル以下の高真空とすることが加工安定性を保持する意味で好ましい。

【0041】ガス圧は 2×10^{-3} トル以下の高真空とすることが加工安定性と膜の緻密化の観点から好ましい、さらに 10×10^{-4} トル以下の高真空に保持することがより好ましい。なお用いられるガス種はアルゴン、ネオン、クリプトン、ヘリウム等の稀ガスの他に窒素、水素、酸素も採用できるが、アルゴン、窒素が安価でより好ましい。

【0042】蒸着時に蒸発源とフィルム間の電位差を450ボルト以上付与することがポリイミドフィルム中に蒸着金属を均一に打ち込むために好ましい。さらに500ボルト以上付与することがより好ましい。450ボルト未満での加工においては均一に打ち込むことが不十分となり好ましくない。

【0043】蒸着直前にフィルム温度を予め30～280℃の範囲に温めることが膜の緻密化と均一化を高めるために好ましい。さらに30～120℃とするのがより好ましい。30℃未満であると緻密化と均一化が不十分となる。280℃を越えると加工後に未冷却からくるブロッキング、加工中のしわの発生などで好ましくない。この加熱は加熱ロールや蒸着直前での加熱用ヒーターを用いてもかまわない。

【0044】前記第一蒸着金属層B上には、図1～4で示すように第二蒸着層Cが形成される。該蒸着層Cはスパッタリング法、イオンプレーティング法、電子ビーム蒸着法等で銅を蒸着して形成する。その蒸着膜厚は100オングストローム～5ミクロンの範囲が好ましく、1500～5000オングストロームの範囲がより好ましい。蒸着膜厚は100オングストローム未満では、めっき用層として十分に果たせないで好ましくない。また、5ミクロンを越えるとコストが上昇するので好ましくない。

【0045】なお、前記第二蒸着層Cの表面抵抗としては密着の熱負荷試験の耐久性や次に積層するめっき銅層の加工安定性の面で $1.0 \Omega/\square$ 以下が好ましい。さらに $0.3 \Omega/\square$ 以下がより好ましい。

【0046】図1～4で示すような第二蒸着層Cはイオンプレーティング法、電子ビーム蒸着法を用いることが生産性の面で優れているので好ましい。また、その第二蒸着層Cの粒子径としては0.007～0.850ミクロンの範囲が好ましい。0.007ミクロン未満であったり、0.850ミクロンを越えると柔軟性、伸張性及び密着の信頼性が不十分となり好ましくない。

【0047】驚くべきことは前記第一蒸着金属層Bの上に後述する蒸着方法で銅からなる第二蒸着層Cを蒸着すると表面抵抗値が本発明の第一蒸着金属層Bの範囲外の第一蒸着金属層と比較すると低下することが判明した。

このことは該銅層が緻密化し、機械的特性の向上を示唆する。よって熱負荷試験などで発生する凝集破壊を抑制せしめると要素となり得るものと考えられる。なお、本発明の第一蒸着金属層Bの範囲外の第一蒸着金属層の上に後述する蒸着方法で銅からなる第二蒸着層を形成しても、本発明の第二蒸着層Cより相対的に粗雑化した構造の銅層が形成されていると考えられる。

【0048】第一蒸着金属層Bと第二蒸着層Cの蒸着加工はフィルム走行中に、順次連続しても非連続で実施してもかまわない。たとえば、一旦第一蒸着金属層を施した該蒸着ポリイミドフィルムを逆方向に搬送して次の第二蒸着層Cの蒸着をしたり、あるいは第一蒸着金属層Bを蒸着後に一度真空系を解放したのち次の第二蒸着層C蒸着加工をしてもかまわない。なお第一蒸着金属層Bを蒸着後から次の蒸着の排気までの間隔は吸湿、また蒸着層の表面酸化の面から3時間以内が好ましく、さらに1.5時間以内がより好ましい。吸湿、また蒸着層の表面酸化は密着の耐久性を保持する意味で好ましくない。

【0049】前記第二蒸着層Cを形成する時の真空度は、予め 5×10^{-5} トル以下の高真空とし、さらに 5×10^{-4} トル以下の高真空に保持した後に、ガス圧は 5×10^{-3} トル以下の高真空が好ましく、さらに好ましくは 5×10^{-4} トル以下の高真空に保持しつつ、蒸着膜を成膜する。蒸着時に使用するガス種はアルゴン、ネオン、クリプトン、ヘリウム等の稀ガスの他に窒素、水素、酸素も採用できるが、アルゴン、窒素が安価で好ましい。

【0050】該第二蒸着層Cの蒸着速度は、生産性やフィルムへの熱的なダメージを少なくする観点から、0.5~20m/分の範囲が好ましく、1.0~10m/分の範囲がさらに好ましい。蒸着速度が0.5m/分未満では生産性が低下し好ましくない。一方、20m/分を越えると形成される蒸着膜が不均一となり好ましくない。

【0051】該第二蒸着層C上には、必要により、図1及び2で示すようにめっき法により、銅メッキ層Dを形成して導体層を完成させる。この場合、銅メッキ層Dは表面の凸部分の高さを0.5ミクロン以下、凹部分の深さを0.3ミクロン以下として、表面の粗さをコントロールした銅層とすることが好ましい。凸部分の高さを0.5ミクロンを越えたり、凹部分の深さを0.3ミクロンを越えると、レジストを塗布した際の精度が低下し、信頼性の高い配線が困難になる。なお、凸部分の高さを0.4ミクロン以下が、凹部分の深さを0.2ミクロン以下が、それぞれより好ましい。前記めっき法は電気めっき、無電解めっき等が好ましい。

【0052】該銅メッキ層Dのメッキ膜厚は1~18ミクロンの範囲が好ましい。めっき膜厚が1ミクロン未満では、配線を形成した場合の各種の性能が低下し、18ミクロンを越えると高密度配線における線幅の精度が

低下することや、部品実装での軽量、小型化の面で不利となる。またコストも上昇するので好ましくない。

【0053】本発明になる多層蒸着膜及び多層蒸着膜とめっき膜より形成したフレキシブルプリント配線用基板は、配線形成後の密着の熱負荷試験はもとより、配線形成後の電解、特に無電解めっきを施した後の密着の熱負荷試験においても優れた耐久性能を有する。このような効果が発現する理由は必ずしも明確ではないが次のように考えられる。まず第一は用いるポリイミドフィルムがポリイミド分子間に錫介して架橋をより高めたことで得た高強度化フィルムであること。第二は特定の金属がポリイミドフィルム中に混在形成した、緻密で均一な第一蒸着金属層であること。しかも、第一の理由であるスズ含有のポリイミドに第一蒸着金属層を金属混在層としたことにより、該第一蒸着金属層がいっそう高緻密、高安定層となっている。第三は第一蒸着金属層上に形成される緻密で均一な第二蒸着層であること。第四は銅からなる第二蒸着層上に形成される緻密で均一なめっき銅層であること。以上各層がそれぞれ欠点の少ない緻密で均一な構造となり耐熱及び耐薬品性が向上したと考えられる。さらに第五としてポリイミドフィルムと第一蒸着金属層間の結合力がより高められ、特にその間の耐熱性、耐薬品性が向上したこと。及び第六としては特に熱負荷試験中に加速されるポリイミドフィルム中から銅層に拡散、移行する酸化劣化因子にたいする第一蒸着金属層のバリア性の向上したこと。なども前記試験の耐久性を保持する要素と考えられる。

【0054】本発明になるフレキシブルプリント配線用基板は、各種熱負荷耐久試験に優れた性能を有するので高精度な配線回路を形成することができる。

【0055】本発明になるフレキシブルプリント配線用基板の製造法の一例を図5、6に基づいて説明する。図5は長尺ポリイミドフィルム1を備えた表面処理装置の概略図であり、真空槽内に巻出し軸2、円筒の温水ドラム3、巻取り軸4からなる走行系が設置され、フィルムを予め温めるヒーター5、ガス導入孔を有するグロー放電プラズマ装置6及びフィルム搬送用ローラー7、8、9、10を納めた槽11を有する。そして、排気口12よりそれぞれ真空排気される。

【0056】図5の表面処理装置において、ポリイミドフィルム1を巻出し軸2より一定の巻出し張力を付与しつつ、0.5~20m/分の速度で繰り出し、ローラー7と8の間で赤外線加熱ヒーター5にて温める。ついでローラー8を介した後に、円筒の温水ドラム3に接しながら、アルゴンガスのグロー放電プラズマ処理装置6にて表面処理をする。該プラズマ処理装置での処理条件は0.001~1トルのアルゴンガス圧で、50KHz~500MHzの高周波によって、高電圧を印可した電極と接地電極の電極対を持つ内部電極方式を採用する。そして、ローラー9、10を介して一定の巻取り張力で

巻取り軸 4 に取り付けられた巻取りコアに巻取りされる。

【0057】図 6 は長尺ポリイミドフィルム 1 を備えた蒸着装置の概略図であり、真空槽内に巻出し軸 2、円筒の温水ドラム 3、巻取り軸 4 からなる走行系が設置され、フィルムを予め温めるヒーター 5、フィルム搬送用ローラー 7、8、9、10 を納めた上槽 11、複数の蒸発源 6A、6B、ガス導入孔 16 を納めた下槽 12 を有する。そして、隔壁 13 で分離されており、排気孔 14、15 よりそれぞれ真空排気される。

【0058】図 6 の蒸着装置において、ポリイミドフィルム 1 を巻出し軸 2 より一定の巻出し張力を付与しつつ、0.5~20m/分の速度で繰り出し、ローラー 7 と 8 の間で赤外線加熱ヒーター 5 にて温める。ついでローラー 8 を介した後に、円筒の温水ドラム 3 に接しながら、アルゴンガスのグロー放電スパッタを蒸発源 6A を用いて第一蒸着金属層を、ついで、同様に蒸発源 6B を用いて第二蒸着層を積層する。蒸着は先ず、下槽 12 内圧力を予め 5×10^{-5} トール以下に排気した後に、アルゴンガスを導入し、ガス圧 5×10^{-3} トール以下で行う。第一蒸着金属層はクロムターゲットを蒸発源 6A として、10~300 オングストロームの厚みに、第二蒸着層は銅ターゲットを蒸発源 6B として、100 オングストローム~5 μ m の厚みになるよう、マグネトロンスパッタ方式で形成する。尚、第一蒸着金属層では、所望のガスを微量にコントロールできるガス導入孔 16 を使用して、導入することもできる。続いて、ローラー 9、10 を介して一定の張力で巻取り軸 4 に取り付けられた巻取りコアに巻取られる。この加工フィルムは広幅、長尺ロールの本発明になるフレキシブルプリント配線用基板である。

【0059】さらに、前記加工フィルムに図示していないが、硫酸銅水溶液による電気めっきにてロールツーロール方法で銅層のさらなる積層を行い本発明になる広幅、長尺ロール品のフレキシブルプリント配線用基板となる。

【0060】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を詳細に説明する。なお、明細書及び実施例中の各特性値は、次の方法に従って測定した。

(1) ポリイミドフィルムの接触角

協和界面科学(株)製品のFACE接触角計を用い、液滴法によって求めた。

(2) 表面抵抗

三菱油化(株)製品のMCP-TESTER LORE STA-FPを用い、2 探針プローブにて測定する。

(3) 蒸着粒子径

走査型電子顕微鏡を用いて、5 万倍の蒸着面の蒸着粒子径を測定した。尚、粒子形状が非対称の場合は、大きい径を測定した。

(4) 蒸着膜厚

触針式表面粗さ計を用いて、評価した。尚、試料は蒸着前に溶剤で除去可能なインクを一部分に塗布して蒸着させ、次いで蒸着後に塗布部分の蒸着膜インクを除去したものをを用いた。

(5) 引き剥し強度

JIS C6481 (180度ピール) に準じて行い、密着強度を求めた。

実施例 1 厚み 50 ミクロンで、フィルム中に錫がフィルムの 0.35% 重量% 含有するポリイミドフィルム“カプトン E” (東レ・デュボン社製) に、グロー放電プラズマ処理をアルゴンガス圧 0.03 トール、高周波電源を用いて、処理速度 3 m/分にて実施した。尚、処理されたフィルムの水の接触角度は 30 度であった。ついで予め槽内を 3×10^{-5} トールに排気した後に、アルゴンガスガス圧 1×10^{-3} トールにてクロムをスパッター電圧 480 ボルトにて 30 オングストロームの厚みに、該クロム上に銅を 1500 オングストロームの厚みに DC マグネトロンスパッタ方式を適用して蒸着した。蒸着後、ただちに硫酸銅浴を用い、電流密度 2 A/dm² の条件で電気めっきを行い、表面の凸部分の高さが 0.4 ミクロン以下で、凹部分の深さが 0.2 ミクロン以下の表面特性を有する厚さ 8 ミクロンの銅メッキ層を形成し、本発明のフレキシブルプリント配線用基板を得た。

実施例 2 グロー放電プラズマ処理を付与しないことを除き他は実施例 1 と同様にして本発明のフレキシブルプリント配線用基板を得た。クロム層の厚みは 30 オングストロームとした。

実施例 3 蒸着時間を調節して、クロムを 280 オングストロームの厚みにした点を除き、他は実施例 1 と同様にして本発明のフレキシブルプリント配線用基板を得た。

実施例 4 クロムのかわりにニッケルをスパッター電圧 500 ボルトにて 40 オングストロームの厚みにした点を除き、他は実施例 1 と同様にして本発明のフレキシブルプリント配線用基板を得た。

比較例 1 フィルム中に錫が含有されていない“カプトン E”フィルムを用いる点とクロムをスパッター電圧 400 ボルトにて行う点を除き他は実施例 1 と同様の本発明の範囲外のフレキシブルプリント配線用基板を得た。クロム層の厚みは 30 オングストロームとした。

比較例 2 蒸着時間を調節して、クロムを 320 オングストロームの厚みにした点を除き、他は実施例 1 と同様にして本発明の範囲外のフレキシブルプリント配線用基板を得た。なお、この基板にはカールの発生が強くあった。

<クロム層およびニッケル層の厚み測定>: 各実施例、各比較例のクロム及びニッケルスパッタフィルムをサンプリングし、透過型電子顕微鏡の断面観察写真より

計測した。

＜評価 1＞： 実施例 1～4、比較例 1 および 2 で得た各配線用基板の銅層上にレジストのスクリーン印刷を行った後、レジストのない部分の銅層及びクロム-銅層を塩化第二鉄により、エッチング処理を行って、配線回路を形成した。なお、比較例 2 の本発明の範囲外のフレキシブルプリント配線用基板は加工性が不良であった。得られたフレキシブルプリント配線板を X P S にて銅側と“カプトン”側の剥離面の原素分析して表 1 の結果を得た。本発明なる実施例 1 の結果は第一にクロムは剥離した銅側に全く検出されず、カプトン側に存在する。第二は炭素（“カプトン”成分）が銅側にもある。この結果はクロム層が、ほぼカプトン側に混在していることを示している。そして、この場合の剥離面はクロム層の少し上の“カプトン”と銅の境界面付近と判定される。本発

明の範囲外の比較例 1 の結果においては第一にクロムが剥離した銅側と“カプトン”側に検出される。第二は C（“カプトン”成分）が銅側にもあるが、この量はクロム層の形成が実施例 1 より少なく、浅い層であることがわかる。この場合の剥離面は明らかにクロム層の凝集破壊と判定される。ここで注目すべきは熱負荷をしない場合の剥離において本発明のものは相対的にクロム、銅は強く、本発明の範囲外のものは相対的にクロムが最も弱い点である。また、実施例 3 も実施例 1 と同様にクロムは剥離銅側に全く認められず、カプトン側に存在するものであった。さらに、実施例 4 も実施例 1 と同様にクロムは剥離銅側に全く認められず、カプトン側に存在するものであった。

【0061】

【表 1】

区分	剥離面側	表面元素 (a t o m i c %)				
		C r	C u	C	O	N
実施例 1	C u	0	5	71	19	6
	カプトン	1	—	73	17	6
比較例 1	C u	5	8	56	27	4
	カプトン	3	—	69	2.2	6

評価 2： 実施例 1～4、比較例 1 で得た各配線用基板の銅層上にレジストのスクリーン印刷を行った後、レジストのない部分の銅層及びクロム-銅層を塩化第二鉄により、エッチング処理を行って、配線回路を形成した。得られたフレキシブルプリント配線板を 150℃のオープン中に 10 日間放置する熱負荷試験と得られたフレキシブルプリント配線板にティンポジット L T - 3 4（シプレー・ファースト社製）の無電解スズめっき液にて 70℃、5 分間処理して 0.5 ミクロンめっきしたものを前記と同様の熱負荷試験をそれぞれ実施した。得られた

熱負荷試験済みのフレキシブルプリント配線板の密着強度を表 2 に示した。明かに本発明の要件を満足する実施例 1～4 は従来法の比較例と比べ、耐熱負荷、無電解めっき後の耐熱負荷に優れている。よって信頼性の高いフレキシブルプリント配線板が得られることがわかる。尚、ポリイミドフィルムにプラズマ処理の表面処理を設けることで、より優れた効果が発現することもわかる。

【0062】

【表 2】

区 分	密着強度 (g/cm)		結果 判定
	熱負荷後	スズメッキ 熱負荷後	
実施例 1	230	200	良好
実施例 2	130	100	やや良好
実施例 3	300	270	良好
実施例 4	210	180	良好
比較例 1	30	10	不良

【0063】

【発明の効果】 前述したように、本発明なるフレキシブルプリント配線用基板は、耐熱負荷、無電解めっき後の耐熱負荷に優れている。よって信頼性の高いフレキシブルプリント配線板を提供できる。

【0064】 このため、フレキシブルプリント配線用基板はあらゆるエレクトロニクス分野に活用でき、たとえば一般的なフレキシブルプリント配線板からTAB、COF、PGA等のボンディングが必須の配線板にも適用が可能である。また、この分野の高密度配線板にも適用可能なフレキシブルプリント配線用基板である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のフレキシブルプリント配線用基板の一例を示す断面図である。

【図2】 本発明のフレキシブルプリント配線用基板の一例を示す断面図である。

【図3】 本発明のフレキシブルプリント配線用基板の一例を示す断面図である。

【図4】 本発明のフレキシブルプリント配線用基板の一例を示す断面図である。

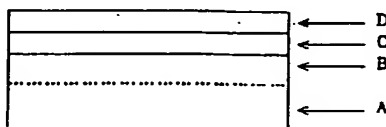
【図5】 表面処理装置の概略図である。

【図6】 蒸着装置の概略図である。

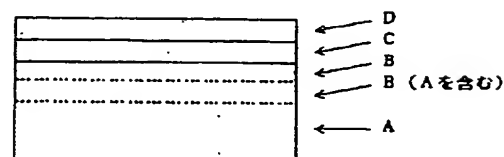
【符号の説明】

- A ポリイミドフィルム
- B 第一蒸着金属層
- C 第二蒸着層
- D 銅メッキ層
- 1 長尺ポリイミドフィルム
- 2 巻出し軸
- 3 温水ドラム
- 4 巻取り軸
- 5 ヒーター
- 6 グロー放電プラズマ装置
- 6A 蒸発源
- 6B 蒸発源
- 7 フィルム搬送用ローラー
- 8 フィルム搬送用ローラー
- 9 フィルム搬送用ローラー
- 10 フィルム搬送用ローラー
- 11 上槽
- 12 下槽
- 13 隔壁
- 14 排気孔
- 15 排気孔
- 16 ガス導入孔

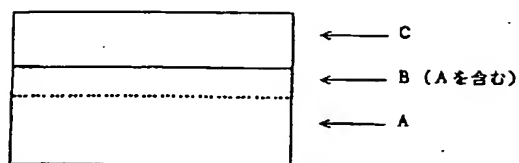
【図1】



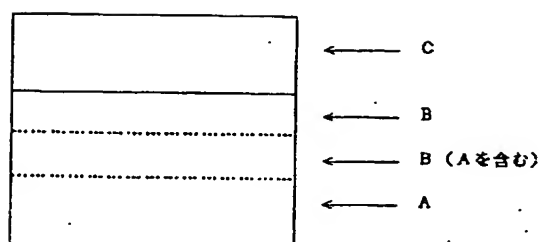
【図2】



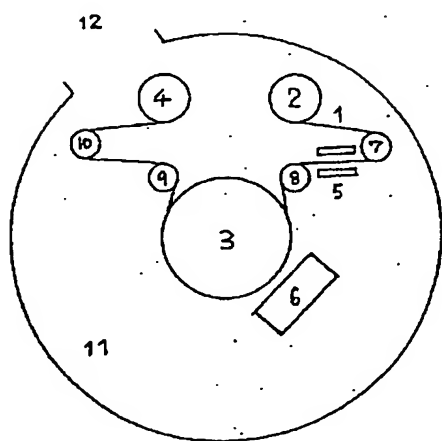
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【図 6】

